

## Nelegirani nanokristali Ag/Co

Kemičari na Hahn-Meitner institutu u Berlinu, Njemačka, priredili su nanokristale kompozita Ag/Co velike čistoće pomoću posebnog koloidnog postupka. Ti kristali postoje kao bimetalne čestice oblika jezgra-ljuska. Ag/Co čestice su pripremili iz  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  i  $\text{AgClO}_4$  uz uporabu oleinske kiseline i tridodecilamina kao tenzida. Analitički podaci pokazuju da u proizvodu nema legiranih čestica Ag/Co. I. J.

## Novi katalizator za reakciju Suzuki

Na Seoul National University, Južna Koreja, priredili su novi tip Pd-katalizatora za heterogenu reakciju Suzuki u obliku šupljih kuglica, koji se može reciklirati. Proizvedene sferične ljuske imaju promjer 300 nm i sastoje se od čestica paladija veličine 10 nm. Zbog vrlo velike površine one predstavljaju vrlo aktivan katalizator. Ranije priređeni Pd-katalizatori za te reakcije aglomerirali su nakon prvog ciklusa i pri tome gubili svoju aktivnost. Novopripremljeni katalizatori su međutim zadržali svoju aktivnost i nakon sedam ciklusa. I. J.

# zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

## Obećavajuća zelena budućnost

U članku Andrewa Westa u časopisu Chemistry World od ožujka 2005. govori se o ionskim kapljevinama (engl. ionic liquid – IL), koje su odavno pozdravljene kao budućnost zelene kemije, kao i o sve češće postavljenim pitanjima o tome ispunjavaju li IL očekivanja?

– Ionske otopine uveliko se ispituju kao alternativa organskim otapalima, ali mogu li se uvrstiti u “zelena” otapala, još uvijek je otvoreno pitanje.

– Kad se primijeni 12 načela kojima se opisuju zelene kemikalije, ionske otopine ne izgledaju osobito zelene.

– Tijekom 10 sljedećih godina vjerojatno će se za IL primijenjene u industrijama moći kazati da su stvarno zelene alternative.

Alan Curzons iz odjela za okoliš, zdravlje i sigurnost tvrtke Glaxo-SmithKline (GSK) u Velikoj Britaniji izjavio je u časopisu Chemistry World od lipnja 2004. da smatra da je na sadašnjoj razini napretka, usprkos bitnim promjenama u kemijskoj struci bezizgledno očekivati da će se u sljedećih deset godina vidjeti široka primjena ionskih kapljevine. Te oštre riječi prividno osuđuju ionske otopine u odnosu na dugoročnu budućnost vezanu samo na akademski interes prije nego na industrijsku primjenu koju su voditelji istraživanja odavno najavljivali.

Curzons je istaknuo da su izjave znanstvenika da su IL zelene kemikalije bez daljnjih studija o sigurnosti, odlaganju i utjecajima na okoliš nedovoljne i krajnje sporne. Premda su, kako je poznato, IL nehlapljive zbog niskog tlaka para, ipak se radi samo o jednom jedinom svojstvu između mnogih koje neku tvar čini stvarno zelenom kemikalijom.

S obzirom na Curzonsove izjave može izgledati začudno da je mjesec dana kasnije zajedničkom projektu između University of Leicester (Velika Britanija) i Genacysa (podružnice Whyte Chemicals također iz V. Britanije), Scionixu dodijeljena prestižna nagrada iz područja kemijske tehnologije “Crystal Faraday Green” za pronalaženje dvaju procesa uz primjenu ionskih kapljevine. Prema nagradi “Crystal Faraday Green” ostvarena su bitna poboljšanja kemijskih procesa, proizvoda i održavanja, te su procesi ekološki prihvatljiviji, čistiji i zdraviji.

Nagrada vidljivo prkosi Curzonsovoj izjavi, ali usprkos svemu što okružuje ionske otopine, teško je reći hoće li u budućnosti IL postati velika stvar ili će biti vraćena akademskoj zajednici kao kuriozitet.

## 12 NAČELA ZELENE KEMIJE

(prema: P. T. Anastas i J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998., str. 30)

1. Mjere opreza: bolje je spriječiti nastanak otpada nego ga poslije obrađivati i pročišćavati.
2. Ekonomija atoma: metode sinteze moraju se dizajnirati uz najveću moguću inkorporaciju svih materijala upotrijebljenih u procesu stvaranja konačnog produkta.
3. Sintaza manje opasnih kemikalija: gdje god je moguće, metode sinteze trebaju se oblikovati tako da se uzimaju i proizvode tvari koje su malo ili uopće nisu otrovne za ljude i okoliš.
4. Stvaranje sigurnih kemikalija: kemijski proizvodi trebaju biti dizajnirani tako da imaju željenu namjenu uz najmanju otrovnost.
5. Sigurnija otapala i pomoćne tvari: upotrebu pomoćnih tvari kao što su otapala i sredstva za separacije treba učiniti nepotrebnim kad je moguće i neškodljivim kad se ne mogu zaobići.
6. Dizajn za učinkovitu energiju: zahtjevi za energijom u kemijskom procesu trebaju biti poznati s obzirom na utjecaj na okoliš i ekonomiju. Ako je moguće, metode sinteze trebaju se voditi pri ambijentalnoj temperaturi i tlaku.
7. Upotreba obnovljivih rezervi: sirovi materijal ili materijal za obradu treba biti obnovljiv kad je god moguće da ne dođe do iscrpljivanja prirodnih zaliha.
8. Smanjenje derivata: stvaranje derivata treba izbjegavati ili svesti na najmanju mjeru jer za svaki stupanj trebaju dodatne kemikalije koje stvaraju otpad.
9. Katalizatori: katalizatori (selektivni koliko god je moguće) superiorni su stehiometrijskim reagensima.
10. Dizajn za razgradnju: kemijski proizvodi trebaju biti takvi da se na kraju upotrebe mogu razgraditi do neopasnih sastojaka koji se neće nakupljati u okolišu.
11. Realno vrijeme analiza za sprečavanje zagađenja: analitičke metode moraju se dalje razvijati radi omogućavanja praćenja i kontrole prije stvaranja opasnih tvari.
12. Sigurnija kemija za sprečavanje nesreća: izborom tvari i oblika tvari koje se upotrebljavaju u procesu potencijalne nesreće, uključujući otpuštanja u okoliš, eksplozije i požare, treba svesti na najmanju mjeru.

### Koliko je zeleno stvarno zeleno?

Postavlja se pitanje koliko su ionske otopine zelene? Je li Curzons imao pravo propitivati valjanost IL-a kad se natjecao za nagradu i je li institucija koja dodjeljuje Crystal Faraday bila u pravu kad je, vjerujući u poboljšanje zelene kemije ostvareno u suradnji između znanstvenika i tehnološke baze u industriji, učinila pravi izbor nagradivši Scionix? Hoće li stvarno proći 10 godina prije nego se IL počnu naveliko primjenjivati?

Ionske kapljive su smjese aniona i kationa s točkom tališta oko 100 °C i ne postoje sumnje da su korisne i učinkovite u kemijskim sintezama. Te su otopine kao alternativna otapala za organske transformacije široko ispitivane, a posebna pažnja poklanja se Heckovim reakcijama uz primjenu paladijevog katalizatora. Ipak, jednostavno proglašavanje IL zelenim na temelju njihovih niskih tlakova para (nehlapljivosti) i ponovne upotrebljivosti izgleda vrlo upitno, jer postoji još puno čimbenika o kojima treba voditi računa.

Za početak je potrebno razjasniti što zapravo znači termin "zeleno". Anastas i Warner definirali su 1998. godine 12 načela zelene kemije (tekst u okviru). Tako su na primjer naveli da je bolje spriječiti stvaranje otpada nego pristupiti obradi i pročišćavanju ili odlaganju nakon nastanka otpada. Također su naveli da su bolje katalitičke reakcije nego stehiometrijske te da je u reakcijama poželjna "ekonomija atoma". Nažalost, primjena tih načela omogućila je znanstvenicima upotrebu termina "zeleno" za kemijske procese koji se uklapaju u modernu kemiju samo s naznakama navedenih načela.

Taj je nesporazum oko definicije zelenih procesa samo zamaglio ta pitanja i učinio kemičare i javnost skeptičnim prema tehnologijama pozdravljenim kao ekološki prihvatljivim. Naravno, kad zelena kemija postane pomodni trend, ljudi će pogledati svoj osobni posao i procijeniti spada li u novo kreirano područje rada. Prema Tomu Weltonu s Imperial College London taj pristup nije loš, nego je jedan od putova kojima se generiraju nove ideje. Prema tome, jedna od stvari koju svi trebamo činiti je da se usmjerimo prema svojem, neminovno malenom dijelu slike i premda se ona možda poklapa s idejom "zelenog", treba ocijeniti radi li se zaista o zelenoj kemiji, jer često je potreban samo mali osvrt unatrag da bi se pronašla prljava kemija.

Kad se ionske otopine prema 12 navedenih načela smatraju zelenim, tada u usporedbi sa standardnim organskim otapalima odgovaraju ideji o sigurnijim kemikalijama jer su negorive, nisu hlapljive i obnovljive su. Uspriješ, Curzons ukazuje na činjenicu da toksičnost za ljude i okoliš kao i postupci odlaganja u okolišu većine tih spojeva nisu ispitani. Tako su na primjer ionske otopine koje se temelje na imidazolu i fluoriranim anionima vjerojatno otrovne ali ne mogu dospjeti u okoliš hlapljenjem iako je većina ionskih kapljiva topiva u vodi i tim putem lako mogu dospjeti u biosferu.

Tek razmatranjem postupka proizvodnje može se u cijelosti procijeniti zelena kvaliteta neke kemikalije. Ioni imidazola općenito se dobivaju reakcijom imidazola kao osnovnog materijala s linearnim halogenalkanima kao što je 1-bromheksan. Ionska kapljiva s alternativnim anionom može se tada pripremiti bilo reakcijom anionske izmjene sa soli kao što je srebrov tetrafluoroborat ili s metalnim halidom kao što je aluminijev triklorid.

### Prljavi početak

Imidazol i halogenalkani dobivaju se iz nafte i ne nalaze se u skupini zelenih i prihvatljivih kemikalija. Heksafluorofosfatni anioni često se dobivaju uz primjenu toksičnih soli srebra ili arsena dok je za dobivanje fosfora elektrokemijskim putem potrebna ogromna količina energije uz znatno zagađivanje okoliša. Anioni kloroaluminata dobivaju se iz aluminijevog triklorida dobivenog u procesu prerade aluminija. Ukratko, ionske otopine za sada se ne proizvode od zelenih kemikalija, pa bi bilo neobično da se ionske otopine klasificiraju kao zelene kemikalije.

Međutim, ionske otopine ne mogu se jednostavno otpisati kao sumnjivo zelene i da bi se dobila bolja slika, potrebno je pozornost usmjeriti na neku određenu IL, a ne na opća svojstva.

Nagrada Crystal Faraday dodijeljena je Scionixu jer je uočen napredak istraživača u primjeni ionskih kapljiva u dvije specifične kemijske tehnologije. U prvoj je u industriji kromiranja IL zamijenila kromnu kiselinu koja je visoko toksična i kancerogena i toliko je opasna da je u većini procesa zabranjena. Međutim, u nedostatku alternativnih postupaka za kromiranje još uvijek se upotrebljavaju reaktivniji metali kao što je aluminij.

Uzimanjem ionske otopine dobivene reakcijom Cr(III) klorida s klorholinom istraživači iz Scionixa znatno su smanjili opasnosti vezane uz proces uz povećanu sveukupnu učinkovitost struje s 15 % na više od 90 %. Prijelazom s elektrokemijskog postupka kromiranja pomoću kromne kiseline s Cr(IV) na elektrokemijski proces s ionskom kapljinom Cr(III) ispunjeno je 8 od 12 načela zelene kemije. U tom je slučaju teško ne složiti se da se radi o zelenom kemijskom procesu.

Khalid Shurki iz White Chemicals rekao je da su ionske otopine posebno korisne u takvim procesima zato jer uz zamjenu opasnih otopina u procesu prevlačenja omogućavaju i znatno povećanje učinkovitosti postupka. Također je istaknuo da je sigurnost radnika bitno poboljšana.

### Zamjena starih procesa

Drugi proizvodni proces u kojem je u okviru Scionixa uvedena ionska kapljiva je ekološki prihvatljivo elektropoliranje. Normalno se u procesu elektropoliranja za povećanje otpornosti na koroziju i postizanje potrebne glatkoće površina nehrđajućeg čelika upotrebljava koncentrirana sumporna ili fosforna kiselina. Zamjenom kiseline s jednom od ionskih otopina kao i u gornjem slučaju povećana je učinkovitost procesa na više od 90 % te je povećana i otpornost na koroziju kao i glatkoća površina. U tom procesu se 6 od 12 mogućih točaka koje opisuju načela zelene kemije podudaraju.

U Scionixu je uloženo puno truda u unapređivanje tehnologije. Khalid Shurki je izjavio da je nagrada Crystal Faraday za zelenu kemijsku tehnologiju vrlo važna etapa za njih kao priznanje za učinjeni prodor prema zelenoj tehnologiji.

Navedeni primjeri jasno pokazuju kako IL mogu biti primjenjivane u zelenoj tehnologiji bez obzira što same ne spadaju u skupinu zelenih kemikalija jer se, kao što je već spomenuto, kromov klorid još uvijek proizvodi u okviru teške industrije. Ta činjenica objašnjava razliku u razmišljanju između GlaxoSmithKline i Crystal Faraday.

Cursons s pravom upozorava da je netočno sve ionske otopine ubrajati u skupinu zelenih kemikalija bez prethodnog testiranja i istraživanja, ali je s druge strane i institucija Crystal Faradaya bila u pravu dajući nagradu za zelenu kemijsku tehnologiju Scionixu vezanu uz specifične zelene kemijske procese, a ne za općenite, tako zvane zelene kemikalije. Welton je izjavio da nijedna komponenta u procesnoj kemiji nije zelena, nego je to cjelokupni proces.

### Prave zelene kemikalije

Ako se proizvode prave zelene ionske otopine, svi sastojci trebaju biti ekološki prihvatljivi, netoksični i biološki razgradljivi te se moraju moći lako i čisto pripremiti. To nije moguće postići u navedenom primjeru kad su upotrebljavani standardni halogenirani anioni i kationi proizvedeni iz imidazola.

Ionske se otopine ipak mogu dobiti upotrebom jednostavnih soli organskih halogenida i kompleksirajućih tvari koji stvaraju vodikove veze. Kompleksirajuće tvari smanjuju interakciju između aniona i kationa i na taj način snižavaju točku zamrzavanja smjese.

Radeći na University of Leiceser s takozvanim eutektičnim otapalima, pokazano je da se može postići velika varijabilnost uzimanjem jeftinih, neotrovni i biološki razgradljivih početnih materijala. Svojstvo eutektičkih smjesa je talište niže od tališta pojedinačnih komponenata. Jedan od dobrih primjera je **Reline 203** koji predstavlja smjesu kolin-klorida i uree. Holinklorid je vitamin B4 i proizvodi se u megatonama kao dodatak pilećoj hrani. Kao i urea vrlo je jeftina tvar i lako je dostupna.

Istraživač Andrew Abbott s Liechestera objasnio je da ionska otopina dobivena iz imidazola nije prikladna za specifične namjene, posebno kad se radi o velikim volumenima zbog visoke cijene i nužne registracije vezane uz očuvanje zdravlja i sigurnost. Rekao je da su njihove eutektične otopine analogne ionskim otopinama, to jest imaju slična svojstva, te predstavljaju smjese dobivene iz potrošnih kemikalija koje se na jednostavan način dobivaju i za njih nije potrebna registracija.

Te ionske otopine imaju i druge pogodnosti. Toksičnost i postupci odlaganja za izvorne kemikalije već su dobro poznate. Za industrijsku primjenu važne su i zbog niske cijene. Tako se Reline 202 nabavlja po cijeni od 200 GBP po kilogramu, za razliku od nekih IL-a koje su postale standardne s cijenom od preko 1000 GBP po kilogramu. Te činjenice mogu pospješiti njihovu primjenu u industrijskim procesima, pa bi se s porastom potreba cijena trebala dodatno smanjivati.

Međutim, neke reakcije izvedene u tom tipu medija uspoređivane su s drugim ionskim otopinama, te se pokazalo da su njihova svojstva drugačija od svojstava IL-a dobivenih iz imidazola. U ovom trenutku pažnja je usmjerena na primjenu vezanu uz elektrokemijske tehnike kao što su prevlačenje metalima ili ekstrakcija metala. Dok su za većinu elektrokemijskih postupaka prevlačenja metalima potrebne tone elektrolita i puno rada, ionske otopine na bazi imidazola ne mogu biti prihvatljive.

Gledajući u budućnost, Welton je ostao pragmatičan te je rekao da je u radu s ionskim otopinama morao naučiti da bilo koje predviđanje koje se učini u vezi s IL-om obično loše završi. U nastavku je izjavio da vjeruje da su sada potrebni selektivniji i racionalniji pristupi te da treba izbjeći nerealističnu bitku za ionske otopine koje će s jedne strane spasiti svijet, a s druge, ukoliko se to ne može postići za tri mjeseca i po cijeni jedne poštanske marke, sve se odbacuje. Nastavio je pretjerivati u pokušaju da istakne ono što je važno, jer su na mnogobrojnim sastancima posvećenim ionskim otopinama široko zastupljena oba navedena stava.

Što učiniti s izjavom da će proći 10 godina dok se ionske otopine ne počnu široko primjenjivati? Abbotov je komentar bio da se slaže da se neko vrijeme primjena soli imidazola kao jednostavnog otapala za organske reakcije vjerojatno neće povećavati, ali se suprostavio mišljenju da se općenito ionske otopine u istom razdoblju neće primjenjivati. Smatra da će ubrzo doći do uspješne komercijalizacije ionskih otopina vjerojatno na temelju njihovih elektrokemijskih svojstava ili sposobnosti fazne separacije te za-

ključuje da će tako dugo dok postoji zanimanje za IL zelena kvaliteta zelene kemije biti na oku promatrača.

## Ne treba paničariti

U časopisu Chemistry World (ožujak 2005.) Neil Eisberg piše o izvještaju iz Velike Britanije o globalnim zagrijavanju o kojem se, prema članu neprofitne znanstvene udruge, Scientific Alliance uvelike pretjeruje. U Scientific Alliance članovi su znanstvenici i neznanstvenici koji su se obavezali da će racionalno raspravljati i debatirati o izazovima okoliša.

Na sastanku održanom u Royal Institution u Londonu složili su se da je kvaliteta računalnog modeliranja upitna te da je uočena tendencija da je cilj dokazati da globalno zagrijavanje postoji.

Prema Davidu Ballamiyu, profesoru botanike s University of Nottingham postoji mišljenje da je jedino što treba učiniti za smanjenje globalnog zatopljenja smanjenje emisije CO<sub>2</sub>. Međutim, Ballamiy smatra da dostupni podaci to mišljenje ne podupiru.

Profesor atmosferskih znanosti s Massachusetts Institute of Technology Richard Lindzen kazao je da su se velike klimatske promjene učestalo pojavljivale u prošlosti i inzistira na tome da se globalna srednja površinska temperatura uvijek mijenjala, a da je utjecaj CO<sub>2</sub> nelinearan. Dodao je da svaka dodana jedinica ima manji utjecaj nego njezina prethodnica, to jest utjecaj je logaritamski.

Međutim, svaki doprinos argumentu o globalnom zatopljenju ne znači poticanje panike, nego je panika važna za održavanje financijske potpore istraživanjima. Lindzen je rekao da ukoliko su modeli bili ispravni, porast razine CO<sub>2</sub> dospio u atmosferu ljudskim aktivnostima trebao bi proizvesti 6 puta veći porast temperature u odnosu na utvrđeni porast od 0,76 °C. Predsjednik i donator neprofitne istraživačke grupe koja razmatra pitanja vezana uz donošenje odluka Science & Environmental Policy Project Fred Singer također odbacuje tvrdnje da su ekstremne vremeske prilike rezultat globalnog zatopljenja opisujući u časopisu Nature objavljenu prognozu uz porast globalne temperature za 11 °C kao budalastu.

Singer je izjavio da je razina mora rasla oko 18 000 godina do ukupne visine od 120 m i sad je zadržan porast od 20 cm tijekom stoljeća bez vidljivog ubrzanja u posljednjim godinama. Isto je potvrdio i voditelj Paleogeophysics & Geodynamics Department sa Stocholm University Nils-Axel Morner.

Morner je voditelj projekta praćenja razine mora na Moldavskim otocima u Indijskom oceanu, osuđenih, prema paničarima, na nestanak zbog porasta razine mora. Razina mora na Maldivima povećava se od 1800. za samo 1,1 mm godišnje i zapravo je opadala za 20–30 cm u razdoblju od 1970.–1975. ostajući od tada relativno konstantnom. Također je kritizirao modele koji selektivno primjenjuju podatke da bi "kreirali" porast razine mora.